

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : 2 692 572
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)
⑫ N° d'enregistrement national : 92 07515
⑬ Int Cl⁵ : C 07 C 215/16, 213/08, A 61 K 7/13

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

⑭ Date de dépôt : 19.06.92.

⑮ Priorité :

⑰ Demandeur(s) : Société anonyme dite : L'OREAL — FR.

⑲ Date de la mise à disposition du public de la demande : 24.12.93 Bulletin 93/51.

⑳ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

⑱ Inventeur(s) : Lagrange Alain, Junino Alex, Genet Alain et Cotteret Jean.

㉑ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

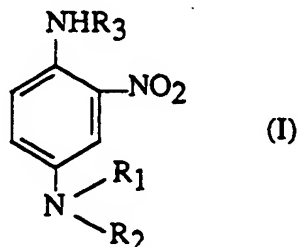
㉒ Titulaire(s) :

㉓ Mandataire : Bureau D.A. Casalonga-Josse.

㉔ 2-nitro p-phénylènediamines hydroxypropylées, leur procédé de préparation et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques.

㉕ 2-nitro-p-phénylènediamine hydroxypropylée ayant pour formule:

Application en teinture directe des cheveux pour l'obtention de nuances bleu à bleu violet solides au lavage, à la lumière, aux intempéries et à la transpiration.



dans laquelle:

- R₁ représente un radical alkyle en C₁-C₄, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou γ-hydroxypropyle
- R₂ et R₃, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle, γ-hydroxypropyle, ou β, γ-dihydroxypropyle, sous réserve que l'un au moins des radicaux R₁, R₂ ou R₃ représente un radical γ-hydroxypropyle et que R₁ et R₂ ne puissent désigner simultanément un radical β-hydroxyéthyle lorsque R₃ est un radical γ-hydroxypropyle, et sels cosmétiquement acceptables de ce composé.

FR 2 692 572 - A1



BEST AVAILABLE COPY

2-nitro p-phénylènediamines hydroxypropylées, leur procédé de préparation et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques.

5 La présente invention concerne de nouveaux colorants nitrés benzéniques du type 2-nitro-p-phénylènediamines hydroxypropylées, destinés à la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains.

10 Dans le domaine de la coloration capillaire, l'utilisation des colorants directs est très répandue car ils présentent certains avantages par rapport aux précurseurs de colorants d'oxydation et, notamment, une diminution des risques potentiels d'allergie et l'absence de sensibilisation du cheveu due au processus oxydatif.

15 Parmi les colorants directs les plus utilisés figurent les dérivés nitrés benzéniques qui, d'une part, présentent une forte affinité pour le cheveu et qui, d'autre part, grâce à la variété des substituants possibles, permettent de couvrir une large gamme de nuances allant du jaune au bleu en passant par le rouge.

20 Parmi les colorants nitrés benzéniques bleu à bleu violet utilisés, on peut citer notamment le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène décrit dans le brevet français 1 101 904, le 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-N,N-bis(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène décrit dans le brevet français 2 570 375, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-(N-méthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène décrit dans le brevet canadien 900490, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène décrit dans le brevet EP-0184061 et le 1-(β,γ -dihydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène décrit dans le brevet allemand 3 616 720.

30 Toutefois, la formulation de ces colorants pose des problèmes du fait de leur résistance au lavage, qui n'est pas satisfaisante.

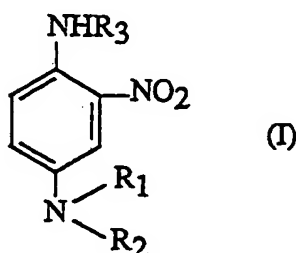
35 La demanderesse a donc recherché d'autres colorants nitrés benzéniques bleu à bleu violet présentant une bonne solubilité dans l'eau, dans les mélanges eau/alcool et plus généralement dans les supports de teinture usuels et qui conduisent, sur les cheveux, à des teintures stables au lavage, et aussi à la lumière, aux intempéries, et à

la transpiration.

C'est à la suite de ces recherches que la demanderesse a découvert de nouvelles 2-nitro p-phénylènediamine ayant pour formule :

5

10



dans laquelle

15

- R_1 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle;

20

- R_2 et R_3 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, γ -hydroxypropyle ou β,γ -dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R_1 , R_2 ou R_3 représentant un radical γ -hydroxypropyle et R_1 et R_2 ne pouvant désigner simultanément un radical β -hydroxyéthyle lorsque R_3 est un radical γ -hydroxypropyle.

25

Les composés de formule (I) peuvent être utilisés sous forme de base libre ou salifiée par des acides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique etc. Ils peuvent donc se trouver sous forme de chlorhydrate, bromhydrate, sulfate etc.

La présente invention a donc pour objet les nouveaux composés de formule (I) ainsi que leurs sels cosmétiquement acceptables.

30

Dans la formule (I), le radical alkyle en C_1-C_4 représenté par R_1 est un radical méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle ou tert.-butyle.

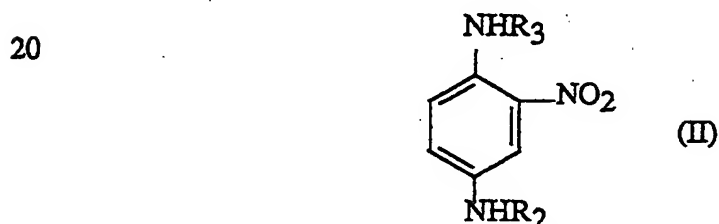
35

Les composés préférés de formule (I) sont ceux dans lesquels R_1 désigne un radical méthyle, éthyle ou n-propyle, R_2 désigne un radical β -hydroxyéthyle ou γ -hydroxypropyle et R_3 désigne un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle.

Les composés (I) préférés sont notamment choisis parmi les composés suivants : 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-n-propyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4,N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N- β -hydroxyéthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(β -hydroxyéthylamino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène et 1-(β -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- γ -hydroxypropyl)-amino-2-nitrobenzène et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

La présente invention a également pour objet le procédé de préparation des composés de formule (I).

Selon un premier mode de réalisation du procédé de préparation des composés (I), on fait réagir en milieu aqueux, un 1,4-bis(hydroxyalkylamino)-2-nitrobenzène de formule :



25 dans laquelle R_2 et R_3 sont identiques ou différents et désignent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, γ -hydroxypropyle ou β,γ -dihydroxypropyle, avec un halogéno alcane en $C_1.C_4$ ou un halogéno alcool en $C_1.C_3$ de formule R_1X dans laquelle R_1 est un radical alkyle en $C_1.C_4$, β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle et

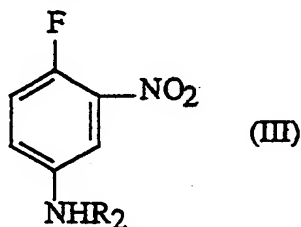
30 X est un halogène choisi parmi le chlore, le brome et l'iode, en présence de carbonate de calcium, à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel, puis on recueille le composé de formule (I) obtenu et on le purifie éventuellement.

35

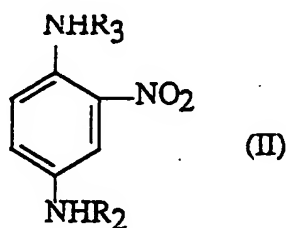
Selon un autre mode de réalisation, on prépare le composé de formule (I) dans lequel R_1 et R_2 sont identiques et représentent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle, en faisant réagir dans une première étape, en milieu aqueux, au bain-marie bouillant, la 4-fluoro-3-nitroaniline avec un halogéno alcanol de formule R_2X où R_2 a la signification indiquée précédemment et X est un halogène choisi parmi le chlore, l'iode et le brome, en présence de carbonate de calcium et dans une seconde étape, on fait réagir en milieu solvant, au bain-marie bouillant, le 4-fluoro-3-nitro-1-N,N-bis(hydroxyalkyl)amino benzène obtenu, avec une alcanolamine de formule R_3NH_2 où R_3 a la signification indiquée ci-dessus pour obtenir le composé de formule (I) qu'on purifie éventuellement.

La présente invention a également pour objet le composé nouveau obtenu dans la première étape du procédé ci-dessus constitué par le 4-fluoro-3-nitro-1-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)aminobenzène.

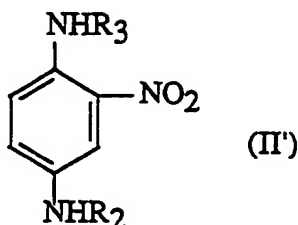
Le composé de formule (II) ci-dessus peut être obtenu en faisant réagir en milieu solvant, au bain-marie bouillant, un 4-fluoro-3-nitro-1-hydroxyalkylaminobenzène de formule :



25 dans laquelle R_2 a la signification indiquée ci-dessus, pour la formule (I), avec une alcanolamine de formule R_3NH_2 dans laquelle R_3 a la signification indiquée ci-dessus pour la formule (I) pour obtenir le composé de formule :



La présente invention a également pour objet les composés nouveaux de formule :



10 dans laquelle R₂ désigne γ-hydroxypropyle et R₃ désigne β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou γ-hydroxypropyle, ainsi que leurs sels cosmétiquement acceptables.

Les composés de formule (II') ci-dessus sont des colorants violet à rouge pouvant être utilisés comme colorants directs en teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

15 L'invention a donc également pour objet une composition tinctoriale pour la coloration directe des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un véhicule aqueux, alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un composé de formule (I) indiquée ci-dessus ou bien au moins un composé de formule (II') indiquée ci-dessus, ou l'un de leurs sels cosmétiquement acceptables,

20 La demanderesse a constaté que lorsqu'on utilise le colorant bleu à bleu violet de formule (I) ou le colorant violet à rouge de formule (II'), en association avec un ou plusieurs colorants jaune ou jaune vert, on obtient, notamment sur des cheveux naturels gris à 90% de blancs ou sur des cheveux gris permanentés, des nuances naturelles plus solides au lavage, à la lumière, aux intempéries et à la transpiration que lorsqu'on utilise les colorants de l'art antérieur.

25 Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition tinctoriale selon l'invention contient un composé de formule (I) ou un composé de formule (II'), ou l'un de leurs sels cosmétiquement acceptables, en association avec un ou plusieurs colorants nitrés benzéniques jaune ou jaune vert donnant sur cheveux gris à 90% de blancs une nuance ou "hue" comprise entre 2,5 Y et 2,5 GY sur le cercle de Munsell (voir publication de Official Digest, Avril 1975, page 375, figure 35 2).

Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré de la présente invention, le composé de formule (I) ou de formule (II) est associé aux colorants jaune ou jaune vert choisis parmi les composés suivants :

- 5 - 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
- 1-(méthylamino)-2-nitro-5-(β , γ -dihydroxypropyl)oxybenzène,
- 1-(β -hydroxyéthylamino)-2-méthoxy-4-nitrobenzène,
- 1-(β -aminoéthylamino)-2-nitro-5-méthoxy-benzène,
- 1,3-di(β -hydroxyéthylamino)-4-nitro-6-chlorobenzène,
- 10 - 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène,
- 1-(β -hydroxyéthylamino)-2-hydroxy-4-nitrobenzène,
- N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline,
- acide 4- β -hydroxyéthylamino-3-nitro-benzènesulfonique,
- acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
- 15 - 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène,
- 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène,
- 4-(β , γ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
- 1- β -uréidoéthylamino-4-nitrobenzène,
- O,N-bis(β -hydroxyéthyl)-2-amino-5-nitrophénol,
- 20 - 1,3-diamino-4-nitrobenzène,
- 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,
- 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène,
- 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène,
- 4-(β -hydroxyéthylamino)-3-nitrobenzamide.

25

Selon l'invention, la concentration en composé de formule (I) ou (II) est comprise entre 0,01 et 10% en poids, et de préférence entre 0,1 et 5% en poids, exprimée en base libre, par rapport au poids total de la composition.

30

La concentration totale en colorants jaune ou jaune vert est comprise entre 0,05 et 3% en poids, sur la base du poids total de la composition.

On peut bien entendu ajouter aux associations de colorants (I) ou (II) et de colorants jaune ou jaune vert selon l'invention, d'autres colorants nitrés benzéniques, par exemple les colorants rouges choisis

35

parmi les composés suivants :

- 1-hydroxy-3-nitro-4-(γ -hydroxypropylamino)benzène,
- N-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-aminobenzène,
- 5 - 1-amino-3-méthyl-4-(β -hydroxyéthyl)amino-6-nitro-
benzène,
- 1-hydroxy-3-nitro-4-N- β -hydroxyéthyl aminobenzène,
- 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- 1-amino-2-nitro-4-méthylaminobenzène,
- 10 - N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine,
- 1-amino-2-nitro-4-(β -hydroxyéthylamino)-5-chlorobenzène,
- 2-nitro-4-amino-diphénylamine,
- 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène.

15 On peut également ajouter des colorants nitrés benzéniques orangés choisis parmi les composés suivants :

- 1-(β -aminoéthyl)amino-2-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)oxybenzène,
- 1-(β , γ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino-
20 benzène,
- 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,
- 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,
- 1-méthoxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthylamino)benzène,
- 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine,
- 25 - 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

On peut aussi ajouter d'autres colorants directs tels que des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques, des colorants dérivés du triarylméthane ou des colorants basiques parmi lesquels on peut
30 citer plus particulièrement les colorants connus sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76" et "Basic Blue 99" dans le COLOR INDEX, 3e édition.

La proportion de ces colorants d'addition, nitrés benzéniques rouges ou orangés ou autres colorants directs, peut varier entre 0,05 et
35 10% en poids de la composition.

La composition tinctoriale selon l'invention peut comprendre, comme véhicule approprié, l'eau et/ou des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique et plus particulièrement des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique et l'alcool phényléthylique ou des glycols ou éthers de glycols tels que, par exemple, l'éthylèneglycol et ses éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique, le propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, comme par exemple le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre 0,5 et 20% et, de préférence, entre 2 et 10% par rapport au poids total de la composition.

On peut également ajouter à la composition selon l'invention des amides gras tels que les mono- et diéthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléique, à des concentrations comprises entre 0,05 et 10% en poids.

On peut aussi ajouter à la composition selon l'invention des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges. De préférence, les tensio-actifs sont présents dans la composition selon l'invention en une proportion comprise entre 0,1 et 50% en poids et avantageusement, entre 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

Parmi les agents tensio-actifs, on peut citer plus particulièrement les agents tensio-actifs anioniques utilisés seuls ou en mélange tels que, notamment, les sels alcalins, les sels de magnésium, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'alcanolamine des composés suivants :

- alkylsulfates, alkyléthersulfates, alkylamidesulfates éthoxylés ou non, alkylsulfonates, alkylamide sulfonates, alphaoléfinesulfonates;
- alkylsulfoacétates, alkylphosphates;
- acides gras tels que les acides laurique, myristique, oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée, les acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques,

les radicaux alkyle de ces composés ayant une chaîne linéaire de

12 à 18 atomes de carbone.

A titre d'agents tensio-actifs cationiques, on peut citer plus particulièrement les sels d'amines grasses, les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures et bromures d'alkyl-
5 diméthylbenzylammonium, d'alkyltriméthylammonium, d'alkyl-diméthylhydroxyéthylammonium, de diméthyldialkylammonium, les sels d'alkylpyridinium, les dérivés d'imidazoline. Les groupements alkyle des dérivés d'ammonium quaternaire précités sont des groupements à chaîne longue ayant, de préférence, entre 12 et 18 atomes de carbone.

10 Parmi ces composés à caractère cationique on peut également citer les oxydes d'amines.

Parmi les agents tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés, on peut citer en particulier les alkylamino (mono- et di) propionates, les bétaines telles que les alkyl-bétaines, les N-alkyl-sul-
15 fobétaines, les N-alkylaminobétaines, le radical alkyle ayant entre 8 et 22 atomes de carbone, les cycloimidiniums tels que les alkylimidazolines.

Parmi les tensio-actifs non ioniques qui peuvent éventuellement être utilisés dans les compositions conformes à l'invention, on peut
20 mentionner les alcools, α -diols, alkylphénols et amides, polyglycérolés, ces composés comportant une chaîne grasse en C_8 - C_{18} ;

les alcools, alkylphénols et acides gras, polyéthoxylés, ces composés comportant une chaîne grasse en C_8 à C_{18} ;

les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras; les amides gras polyéthoxylés, contenant au moins 5 moles
25 d'oxyde d'éthylène;

les amines grasses polyéthoxylées.

Les produits épaississants, que l'on peut ajouter dans la composition selon l'invention, peuvent avantageusement être pris dans
30 le groupe formé par l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, la gomme de caroube, la gomme de xanthane, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, le sel de sodium de la carboxyméthylcellulose et les polymères d'acide
35

acrylique.

On peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces épaississants sont utilisés seuls ou en mélange, et, de préférence, sont présents en une proportion comprise entre 0,2 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition et, 5
avantageusement, entre 0,5 et 3% en poids.

La composition tinctoriale selon l'invention peut être formulée à pH acide, neutre ou alcalin, le pH pouvant varier de 4 à 10,5 et, de préférence, de 5 à 10. Parmi les agents d'alcalinisation qui peuvent 10
être utilisés, on peut mentionner les alcanolamines, les hydroxydes et les carbonates alcalins ou d'ammonium. Parmi les agents d'acidification qui peuvent être utilisés, on peut mentionner l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique et l'acide citrique.

La composition tinctoriale selon l'invention peut contenir en outre 15
divers adjuvants usuels tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des produits filmogènes et des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que 20
tout autre adjuvant utilisé habituellement en cosmétique.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous les diverses formes usuelles pour la teinture des cheveux, telles que des liquides épaissis ou gélifiés, des crèmes, des mousses en aérosols ou sous toutes autres formes appropriées pour réaliser une teinture de 25
fibres kératiniques.

La présente invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains, consistant à laisser agir la composition tinctoriale ci-dessus définie sur les fibres kératiniques sèches ou humides. On peut utiliser la 30
composition selon l'invention en tant que lotion non rincée, c'est-à-dire qu'on applique la composition selon l'invention sur les fibres kératiniques, puis on sèche sans rinçage intermédiaire. Dans les autres modes d'application, on applique la composition tinctoriale selon l'invention sur les fibres kératiniques pendant un temps de pose 35
variant entre 3 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 45 minutes, on

rinçer, éventuellement on lave et on rince à nouveau, puis on sèche.

Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire maintenant, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, plusieurs modes de mise en oeuvre.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1

5 Préparation du chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, dénommé selon la nomenclature IUPAC 3-{4-[(2-hydroxyéthyl)-méthylamino]-2-nitro-phénylamino}-propan-1-ol.

10 On chauffe au bain d'eau chaude (50°C) la suspension de 51,0 g (0,2 mole) de 1-(γ -hydroxypropylamino)-4-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène et de 30 g de carbonate de calcium dans 80 ml d'eau. En une heure, on ajoute goutte à goutte 18,7 ml (0,3 mole) d'iodure de méthyle et on continue le chauffage 7 heures en suivant la réaction en chromatographie sur couche mince (gel de silice; éluant: acétate d'éthyle).

15 On filtre à chaud et on refroidit: l'huile qui précipite est extraite à l'acétate d'éthyle.

La phase acétate d'éthyle est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite.

20 L'huile obtenue est purifiée par passage sur colonne moyenne pression (gel de silice; gradient d'acétate d'éthyle et d'heptane).

Après évaporation à sec du solvant, la base libre est dissoute dans 150 ml d'éthanol absolu et on ajoute 25 ml d'une solution d'acide chlorhydrique environ 7N dans l'éthanol absolu.

25 Le chlorhydrate du composé attendu précipite en cristaux jaunes qui sont essorés, lavés à l'éther éthylique et séchés sur potasse sous vide.

30 On obtient 22,1 g de chlorhydrate qui fond avec décomposition à 189-192°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{12}H_{20}N_3O_4Cl$ est:

	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculé :	47,14	6,59	13,74	20,93	11,59
Trouvé :	47,24	6,71	13,59	21,20	11,66

EXEMPLE 2

Préparation du chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl,N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, dénommé selon la nomenclature IUPAC 3-{4-[éthyl-(2-hydroxyéthyl)-amino]-2-nitro-phénylamino}-propan-1-ol.

Ce composé est préparé et purifié selon le mode opératoire décrit pour l'exemple précédent.

A partir de 51,0 g (0,2 mole) de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène et de 1-iodo-éthane, on obtient des cristaux jaunes de chlorhydrate (33,1 g) qui fondent avec décomposition à 168-170°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{22}N_3O_4Cl$ est :

	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculé :	48,83	6,93	13,14	20,01	11,09
Trouvé :	49,05	6,99	12,92	20,10	10,94

EXEMPLE 3

Préparation du chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-n-propyl, N- β -hydroxyéthyl) amino-2-nitrobenzène, dénommé selon la nomenclature IUPAC 3-{4-[(2-hydroxyéthyl)-propylamino]-2-nitrophénylamino}-propan-1-ol.

Ce composé est préparé et purifié selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

A partir de 51,0 g (0,2 mole) de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène et de 1-bromo-propane, on obtient des cristaux jaunes de chlorhydrate (43,7g) qui fondent avec décomposition à 140-142°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{14}H_{24}N_3O_4Cl$ est :

	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculé :	50,37	7,25	12,59	19,17	10,62
Trouvé :	50,28	7,32	12,62	19,41	10,45

EXEMPLE 4

Préparation du chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N- β -hydroxyéthyl,N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, dénommé selon la nomenclature IUPAC 3-{4-[(2-hydroxyéthyl)-(3-hydroxypropyl)-amino]-2-nitro-phénylamino}-propan-1-ol.

Ce composé est préparé et purifié selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

A partir de 33,2 g (0,13 mole) de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène et de 3-chloro-propan-1-ol, on obtient des cristaux jaunes de chlorhydrate (16,3g) qui fondent avec décomposition à 100-102°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{14}H_{24}N_3O_4Cl + 1/2 H_2O$ est :

		C%	H%	N%	O%	Cl%
15	Calculé :	46,86	7,02	11,71	24,52	9,88
	Trouvé :	46,93	6,99	11,74	23,96	10,11

EXEMPLE 5

Préparation du chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)-amino-2-nitrobenzène, dénommé selon la nomenclature IUPAC 3-{4-[bis-(3-hydroxypropyl)-amino]-2-nitro-phénylamino}-propan-1-ol.

1) 1ère étape :

Préparation du 4-fluoro-3-nitro-1-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-benzène

On chauffe pendant 20 heures au bain-marie bouillant, la suspension de 156,1 g (1 mole) de 4-fluoro-3-nitro-aniline, de 236,3 g de 3-chloro-propan-1-ol et de 200 g de carbonate de calcium dans 500 ml d'eau.

Le mélange réactionnel est filtré chaud, refroidi et extrait à l'acétate d'éthyle.

La phase acétate d'éthyle est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite.

Le composé cristallisé obtenu est purifié par passage sur colonne

moyenne pression (gel de silice; gradient d'acétate d'éthyle et d'heptane).

Après évaporation à sec du solvant et recristallisation de l'acétate d'isopropyle bouillant, on obtient 84 g de 4-fluoro-3-nitro-1-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)aminobenzène dont le point de fusion est 69°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{12}H_{17}N_2O_4F$ est :

	C%	H%	N%	F%
Calculé :	52,94	6,29	10,29	6,98
Trouvé :	53,02	6,46	10,29	7,01

2) 2e étape :

Préparation du chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène

On chauffe pendant 4 heures au bain-marie bouillant, une solution de 54,4 g (0,2 mole) du 4-fluoro-3-nitro-1-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)aminobenzène obtenu à la première étape et de 30 g de 3-amino-propan-1-ol dans 50 ml de dioxane.

Le milieu réactionnel est versé dans 400 ml d'eau glacée, neutralisé avec une solution d'acide chlorhydrique à 36% et extrait à l'acétate d'éthyle.

La phase acétate d'éthyle est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite.

L'huile obtenue est purifiée par passage sur colonne moyenne pression (gel de silice; gradient d'acétate d'éthyle et d'heptane).

Après évaporation à sec du solvant, la base libre est dissoute dans 250 ml d'éthanol absolu et on ajoute 15 ml d'une solution d'acide chlorhydrique environ 7N dans l'éthanol absolu.

Le chlorhydrate du composé attendu précipite en cristaux jaunes qui sont essorés, lavés à l'éther éthylique et séchés sur potasse sous vide.

On obtient 16 g de chlorhydrate qui fond avec décomposition à 155-157°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{15}H_{26}N_3O_5Cl$ est :

	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculé :	49,52	7,20	11,55	21,99	9,74
Trouvé :	49,51	7,25	11,43	22,14	9,84

5 EXEMPLE 6

Préparation du chlorhydrate de 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, dénommé selon la nomenclature IUPAC 3-[[4-(2-hydroxyéthylamino)-3-nitrophényl]-(3-hydroxypropyl)-amino]-propan-1-ol.

10 Ce composé est préparé et purifié selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 5 (étape 1).

A partir de 54,4 g de 4-fluoro-3-nitro-1-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)aminobenzène obtenu à la première étape de l'exemple 5 et de 29,2 g d'éthanolamine, on obtient des cristaux jaunes de chlorhydrate (22,4 g) qui fondent avec décomposition à 170-172°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{14}H_{24}N_3O_5Cl$ est :

	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculé :	48,07	6,92	12,01	22,87	10,13
20 Trouvé :	48,06	7,01	11,92	22,83	10,04

EXEMPLE 7

Préparation du chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)-amino-2-nitrobenzène, dénommé selon la nomenclature IUPAC 3-{4-[éthyl-(3-hydroxypropyl)-amino]-2-nitro-phénylamino}-propan-1-ol.

1) 1ère étape :

30 Préparation du 1-(γ -hydroxypropyl)amino-3-nitro-4-(γ -hydroxypropyl)aminobenzène

On chauffe pendant 3 heures au bain-marie bouillant, une solution de 15,0 g (0,07 mole) de 4-fluoro-3-nitro-1-(γ -hydroxypropyl)aminobenzène dans 30 ml de 3-amino-propan-1-ol et 5 ml de dioxane.

35 Le milieu réactionnel est versé dans 250 ml d'eau glacée, neutrali-

sé avec une solution d'acide chlorhydrique à 36% et extrait à l'acétate d'éthyle.

La phase acétate d'éthyle est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite.

5 L'huile obtenue est purifiée par passage sur colonne moyenne pression (gel de silice; gradient d'acétate d'éthyle et d'heptane).

Après évaporation à sec du solvant, on obtient 10 g d'huile violette de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-3-nitro-4-(γ -hydroxypropyl)amino benzène dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{12}H_{19}N_3O_4$ est :

10

	C%	H%	N%	O%
Calculé :	53,52	7,11	15,60	23,76
Trouvé :	53,96	7,23	15,46	24,07

15 2) 2e étape :

Préparation du chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène

Ce composé est préparé et purifié selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

20 A partir de 9,3 g (0,034 mole) de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-3-nitro-4-(γ -hydroxypropyl)aminobenzène préparé ci-dessus (étape 1) et d'iodure d'éthyle, on obtient des cristaux jaunes de chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène (5,0 g) qui fondent avec décomposition à 130-132°C et
25 dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{14}H_{24}N_3O_4Cl$ est :

	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculé :	50,37	7,25	12,59	19,17	10,62
Trouvé :	50,39	7,18	12,72	19,50	10,64

30

35

EXEMPLE 8

Préparation du chlorhydrate de 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, dénommé selon la nomenclature IUPAC 3-{éthyl-[4-(2-hydroxyéthylamino)-3-nitro-phényl]-amino}-propan-1-ol.

1) 1ère étape :

Préparation du 1-(γ -hydroxypropyl)amino-3-nitro-4-(β -hydroxy-éthyl)aminobenzène

On suit le mode opératoire décrit pour l'exemple 7 (1ère étape).

A partir de 15,0 g (0,07 mole) de 4-fluoro-3-nitro-1-(γ -hydroxypropyl)aminobenzène dans 30 ml d'éthanolamine et 5 ml de dioxane, on obtient 11 g d'huile violette de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)aminobenzène dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{11}H_{17}N_3O_4$ est :

	C%	H%	N%	O%
Calculé :	51,76	6,71	16,46	25,07
Trouvé :	52,28	7,15	16,45	25,47

2) 2e étape :

Préparation du chlorhydrate de 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène

Ce composé est préparé et purifié selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

A partir de 11,0 g (0,047 mole) de 1- γ -hydroxypropylamino-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)aminobenzène préparé ci-dessus (étape 1) et d'iodure d'éthyle, on obtient des cristaux jaunes de chlorhydrate de 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène (6,9 g) qui fondent avec décomposition à 168-170°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{22}N_3O_4Cl$ est :

	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculé :	48,83	6,93	13,14	20,01	11,09
Trouvé :	48,94	7,06	12,94	20,18	10,84

EXEMPLE 9

Préparation du chlorhydrate de 1-(β -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, dénommé selon la nomenclature IUPAC 3-[[4-(2-hydroxypropylamino)-3-nitro-phényl]-méthyl-amino}-propan-1-ol.

1) 1ère étape :

Préparation du 1-(γ -hydroxypropyl)amino-3-nitro-4-(β -hydroxypropyl)aminobenzène

On chauffe 2 heures au bain-marie bouillant une solution de 15,0 g (0,07 mole) de 4-fluoro-3-nitro-1-(γ -hydroxypropyl)aminobenzène dans 30 ml de 1-amino-propan-2-ol et 5 ml de dioxane.

Le milieu réactionnel est versé dans 250 ml d'eau glacée et neutralisé avec une solution d'acide chlorhydrique à 36%.

Le précipité cristallisé rouge est essoré, lavé à l'eau, recristallisé dans l'alcool à 96° bouillant et séché sous vide.

On obtient 17 g de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-3-nitro-4-(β -hydroxypropyl)aminobenzène dont le point de fusion est 119°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{12}H_{19}N_3O_4$ est :

	C%	H%	N%	O%
Calculé :	53,52	7,11	15,60	23,76
Trouvé :	53,63	7,13	15,61	24,02

2) 2e étape :

Préparation du chlorhydrate de 1-(β -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène

Ce composé est préparé et purifié selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

A partir de 16,5 g (0,061 mole) de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-3-nitro-4-(β -hydroxypropyl)aminobenzène préparé ci-dessus (étape 1) et d'iodure de méthyle, on obtient des cristaux jaunes de chlorhydrate de 1-(β -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène (5,9 g) qui fondent avec décomposition à 158-160°C et

dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{22}N_3O_4Cl + 1/4 H_2O$ est :

	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculé :	48,15	6,99	12,96	20,97	10,93
5 Trouvé :	48,23	6,94	13,04	20,89	10,92

EXEMPLES DE TEINTURE

EXEMPLE A

5 On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl,
N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène 0,92 g
- Monométhyléther de propylène glycol 10 g
- Diéthanolamide d'acides gras de coprah 2 g
- 10 - Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène 8 g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s. pH 9
- Eau qsp 100 g

On applique la composition ci-dessus sur des cheveux gris naturels à 90% de blancs. On laisse poser 30 minutes à température ambiante. Après rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur violine cendré.

15

EXEMPLE B

- Chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl,
N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène 0,96 g
- 20 - Monométhyléther de propylèneglycol 10 g
- Diéthanolamide d'acides gras de coprah 2 g
- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène 8 g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s. pH 9
- 25 - Eau qsp 100 g

On applique la composition ci-dessus sur des cheveux gris naturels à 90% de blancs. On laisse poser 30 minutes à température ambiante. Après rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur cendrée.

30

EXEMPLE C

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- | | | |
|---|---|--------|
| | - Chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N- β -hydroxy-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène | 1,07 g |
| 5 | - Monométhyléther de propylène glycol | 10 g |
| | - Diéthanolamide d'acides gras de coprah | 2 g |
| | - Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène | 8 g |
| | - 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s. pH 9 | |
| | - Eau qsp | 100 g |

10 On applique la composition tinctoriale ci-dessus sur des cheveux gris naturels à 90% de blancs. Après 30 minutes de pose à température ambiante, rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur cendrée légèrement violette.

15 EXEMPLE D

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- | | | |
|----|---|--------|
| | - Chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène | 1,09 g |
| | - Monométhyléther de propylène glycol | 10 g |
| 20 | - Diéthanolamide d'acides gras de coprah | 2 g |
| | - Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène | 8 g |
| | - 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s. pH 9 | |
| | - Eau qsp | 100 g |

25 On applique la composition tinctoriale ci-dessus sur des cheveux gris naturels à 90% de blancs. Après 30 minutes de pose à température ambiante, rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur cendrée.

30

EXEMPLE E

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- | | | |
|---|---|--------|
| | - Chlorhydrate de 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis
(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène | 1,05 g |
| 5 | - Monométhyléther de propylène glycol | 10 g |
| | - Diéthanolamide d'acides gras de coprah | 2 g |
| | - Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène | 8 g |
| | - 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s. pH 9 | |
| | - Eau qsp | 100 g |

10

On applique la composition tinctoriale ci-dessus sur des cheveux gris naturels à 90% de blancs. Après 30 minutes de pose à température ambiante, rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur cendrée.

15

EXEMPLE F

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- | | | |
|----|--|-------|
| | - Chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl,
N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène | 1 g |
| 20 | - Monométhyléther de propylène glycol | 10 g |
| | - Diéthanolamide d'acides gras de coprah | 2 g |
| | - Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène | 8 g |
| | - 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s. pH 9 | |
| | - Eau qsp | 100 g |

25

On applique la composition tinctoriale ci-dessus sur des cheveux gris à 90% de blancs ayant subi un traitement de permanente. Après 30 minutes de pose à température ambiante, rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur cendrée.

30

35

EXEMPLE G

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Chlorhydrate de 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène	0,96 g
5	- Monométhyléther de propylène glycol	10 g
	- Diéthanolamide d'acides gras de coprah	2 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	8 g
	- 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s. pH 9	
	- Eau qsp	100 g

10

On applique la composition tinctoriale ci-dessus sur des cheveux gris à 90% de blancs, permanentés. Après 30 minutes de pose à température ambiante, rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur violine légèrement cendré.

15

EXEMPLE H

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Chlorhydrate de 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-((N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène	0,5 g
20	- 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-2-nitrobenzène	0,07 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène	8 g
	- Diéthanolamide d'acides gras de coprah	2 g
	- Ethylglycol	10 g
25	- Triéthanolamine q.s. pH 9	
	- Eau q.s.p.	100 g

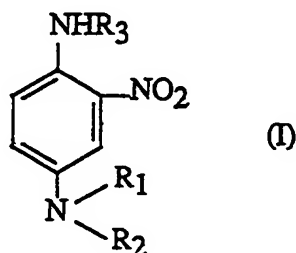
On applique cette composition sur des cheveux gris à 90% de blancs, permanentés. Après 20 minutes de pose à température ambiante, rinçage et séchage, les cheveux sont teints en blond clair cendré.

30

35

REVENDICATIONS

1. 2-nitro-p-phénylènediamine hydroxypropylée ayant pour formule :



dans laquelle :

- R_1 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 , β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle

- R_2 et R_3 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, γ -hydroxypropyle, ou β,γ -dihydroxypropyle, sous réserve que l'un au moins des radicaux R_1 , R_2 ou R_3 représente un radical γ -hydroxypropyle et que R_1 et R_2 ne puissent désigner simultanément un radical β -hydroxyéthyle lorsque R_3 est un radical γ -hydroxypropyle,

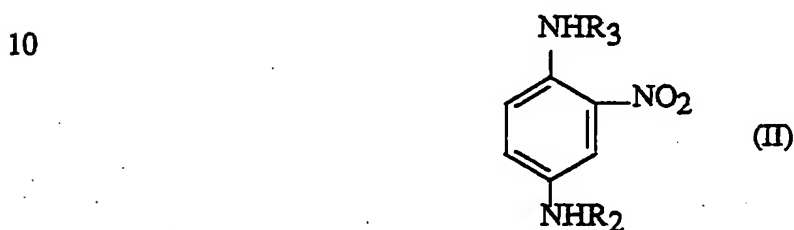
et sels cosmétiquement acceptables de ce composé.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le groupe alkyle en C_1 - C_4 représenté par R_1 est un radical méthyle, éthyle ou n-propyle.

3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi les composés suivants : 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl, N- β -hydroxy-éthyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)-amino-4-(N-n-propyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4,N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N- β -hydroxyéthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)-amino-2-

nitrobenzène, 1-(β -hydroxyéthylamino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène et 1-(β -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- γ -hydroxypropyl)-amino-2-nitro-benzène et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

5 4. Procédé de préparation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir en milieu aqueux, un 1,4-bis(hydroxyalkylamino)-2-nitrobenzène de formule :



15 dans laquelle R_2 et R_3 ont les significations indiquées dans la revendication 1 et peuvent être identiques ou différents, avec un halogéno alcane en C_1 - C_4 ou un halogéno alcool en C_1 - C_3 de formule R_1X dans laquelle R_1 a la signification indiquée dans la revendication 1 et X est
20 un halogène choisi parmi le chlore, le brome et l'iode, en présence de carbonate de calcium, à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel, puis à recueillir le composé de formule (I) obtenu et éventuellement à le purifier.

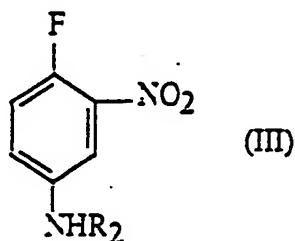
25 5. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle R_1 et R_2 sont identiques et représentent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, ou γ -hydroxypropyle, caractérisé par le fait que dans une première étape, on fait réagir en milieu aqueux, au bain-marie
30 bouillant, la 4-fluoro-3-nitro-aniline avec un halogéno alcool de formule R_2X ou R_2 a la signification indiquée précédemment et X est un halogène choisi parmi le chlore, l'iode et le brome, en présence de carbonate de calcium, et dans une seconde étape, on fait réagir en milieu solvant, au bain-marie bouillant, le 4-fluoro-3-nitro-1-N,N-bis(hydroxyalkyl)aminobenzène obtenu avec une alcanolamine de formule
35

R_3NH_2 où R_3 a la signification indiquée dans la revendication 1 pour obtenir le composé de formule (I) qu'on purifie éventuellement.

6. Composé intermédiaire obtenu dans la première étape du procédé de la revendication 5, caractérisé par le fait qu'il est le 4-fluoro-3-nitro-1-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino benzène.

7. Procédé de préparation d'un composé de formule (II) selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir dans une première étape, en milieu solvant, au bain-marie bouillant, un 4-fluoro-3-nitro-1-hydroxyalkylamino benzène de formule :

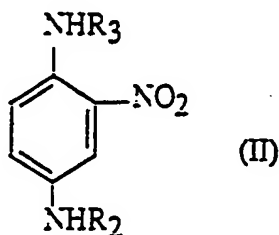
10



15

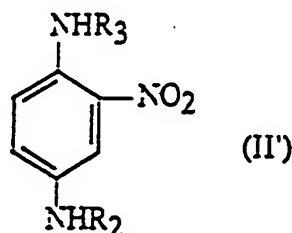
dans laquelle R_2 a la signification indiquée dans la revendication 1, avec une alcanolamine de formule R_3NH_2 dans laquelle R_3 a la signification indiquée dans la revendication 1, pour obtenir le composé de formule :

20



25

8. Composé de formule :



dans laquelle le radical R_2 est le radical γ -hydroxypropyle et le radical R_3 est le radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle, et ses sels cosmétiquement acceptables.

5 9. Composition tinctoriale pour la coloration directe de fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule aqueux, alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou l'un de ses sels cosmétiquement acceptables.

10 10. Composition tinctoriale selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'elle contient un composé de formule (I) choisi parmi les composés suivants : 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-éthyl, N- β -hydroxy-éthyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)-
15 amino-4-(N-n-propyl, N- β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4,N,N-bis(γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-(N- β -hydroxyéthyl, N- γ -hydroxypropyl)-amino-2-nitrobenzène, 1-(γ -hydroxypropyl)amino-4-
20 (N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène, 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-(N-éthyl, N- γ -hydroxypropyl)amino-2-nitrobenzène et 1-(β -hydroxypropyl)amino-4-(N-méthyl, N- γ -hydroxypropyl)-amino-2-nitrobenzène et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

25 11. Composition tinctoriale pour la coloration directe des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule aqueux, alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un composé de formule (II') selon la revendication 8, ou l'un de ses sels cosmétiquement acceptables..

30 12. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé de formule (I) ou (II') ou l'un de leurs sels cosmétiquement acceptables, en association avec au moins un colorant nitré benzénique jaune ou jaune vert de nuance selon Munsell comprise entre 2,5 Y et 2,5 GY sur cheveux gris à 90% de blancs.

35 13. Composition tinctoriale selon la revendication 12, caractérisée

par le fait que le colorant nitré benzénique jaune ou jaune vert est choisi parmi les composés suivants :

1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène, 1-(méthylamino)-2-nitro-5-(β,γ -dihydroxypropyl)oxybenzène, 1-(β -hydroxyéthylamino)-2-méthoxy-4-nitrobenzène, 1-(β -aminoéthylamino)-2-nitro-5-méthoxy-benzène, 1,3-di(β -hydroxyéthylamino)-4-nitro-6-chlorobenzène, 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène, 1-(β -hydroxyéthylamino)-2-hydroxy-4-nitrobenzène, N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluoro-méthylaniline, acide 4- β -hydroxyéthylamino-3-nitro-benzènesulfonique, acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque, 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène, 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène, 4-(β,γ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène, 1- β -uréidoéthylamino-4-nitrobenzène, O,N-bis(β -hydroxyéthyl)-2-amino-5-nitrophénol, 1,3-diamino-4-nitrobenzène, 1-hydroxy-2-amino-5-nitro-benzène, 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)-méthyl]amino-5-nitrobenzène, 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitro-benzène et 4-(β -hydroxyéthylamino)-3-nitrobenzamide.

14. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres colorants nitrés benzéniques rouges choisis parmi les composés suivants : 1-hydroxy-3-nitro-4-(γ -hydroxypropylamino)benzène, N-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-aminobenzène, 1-amino-3-méthyl-4-(β -hydroxyéthyl)amino-6-nitro-benzène, 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β -hydroxyéthyl)amino-benzène, 1,4-diamino-2-nitrobenzène, 1-amino-2-nitro-4-méthylaminobenzène, N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylène-diamine, 1-amino-2-nitro-4-(β -hydroxyéthylamino) 5-chlorobenzène, 2-nitro-4-amino-diphénylamine et 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène.

15. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres colorants nitrés benzéniques orangés choisis parmi les composés suivants : 1-(β -aminoéthyl)amino-2-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)oxybenzène, 1-(β,γ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino-benzène, 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène, 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitro-benzène, 1-méthoxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthylamino)benzène, 2-nitro-4'-hydroxy-diphénylamine et 1-amino-2-nitro 4-hydroxy-5-méthylbenzène.

16. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques, les dérivés du triarylméthane et les colorants basiques.

5 17. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,01 à 10% en poids, et de préférence 0,1 à 5% en poids, exprimé en base libre, de composé de formule (I) ou (II').

10 18. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre 0,05 à 3% en poids de colorants nitrés benzéniques jaune ou jaune vert de nuance selon Munsell comprise entre 2,5 Y et 2,5 GY sur cheveux gris à 90% de blancs.

15 19. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre 0,05 à 10% en poids d'autres colorants directs.

20 20. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 19, caractérisée par le fait qu'elle contient des solvants organiques choisis parmi les alcools, glycols et éthers de glycols, en des concentrations comprises entre 0,5 et 20% en poids, et de préférence entre 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 21. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 20, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un adjuvant choisi parmi les amides gras en des concentrations comprises entre 0,05 et 10% en poids, les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges, en des concentrations comprises entre 0,1 et 50% en poids, les épaississants en des concentrations comprises entre 0,2 et 5% en poids, les agents anti-oxydants, les parfums, les agents séquestrants, les agents filmogènes, les agents de traitement du cheveu, les agents dispersants, les agents de conditionnement du cheveu, les agents conservateurs et les agents opacifiants.

30 22. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 21, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 4 et 10,5, et de préférence entre 5 et 10.

35

23. Procédé de teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 22 sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et on sèche ces fibres kératiniques sans rinçage intermédiaire.

24. Procédé de teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 9 à 22 sur les fibres kératiniques sèches ou humides et qu'après avoir laissé agir la composition pendant 3 à 60 minutes, de préférence pendant 5 à 45 minutes, on rince les fibres kératiniques, puis on les sèche.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9207515
FA 474525

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X,D	FR-A-1 101 904 (UNILEVER) page 1 colonne de droite ligne 8 - ligne 25; page 1, ligne 25 - page 2, colonne de gauche, ligne 51; résumé *	1,9,11, 17,20, 22-24
X	FR-A-1 454 314 (L'OREAL) * page 1, colonne de droite, ligne 1 - ligne 19; page 2, colonne de gauche, ligne 28 - colonne de droite, ligne 11; résumé *	1-3, 9-11,16, 17,22-24
X	GB-A-2 164 959 (L'OREAL) * page 2, ligne 26 - 27; revendications *	1,9, 23-24
A,D	GB-A-2 164 656 (L'OREAL) * page 1, ligne 44 - page 3, ligne 28; revendications *	1-24
A,D	DE-A-3 616 720 (WELLA AG) * page 4, ligne 20 - page 3, ligne 16; revendications *	1-24
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche 24 FEVRIER 1993		Examinateur SEUFERT G.H.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.